

## PRODUCTION OF 1-HEXENE

**Publication number:** JP10007595

**Publication date:** 1998-01-13

**Inventor:** OGURI MOTOHIRO; AOYAMA TAKAMITSU;  
YAMAMOTO TOSHIHIDE; MIMURA HIDEYUKI; KOIE  
YASUYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

- international: **B01J31/12; B01J31/14; B01J31/22; C07B61/00;  
C07C2/30; C07C2/32; C07C7/148; C07C11/107;  
B01J31/12; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00;  
C07C7/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07B61/00;  
C07C11/107; B01J31/12; B01J31/14; B01J31/22;  
C07C2/30; C07C2/32; C07C7/148**

- European:

**Application number:** JP19960155805 19960617

**Priority number(s):** JP19960155805 19960617

**Report a data error here**

### Abstract of JP10007595

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce 1-hexene without separating the by-product from the system or causing the clogging of the apparatus by trimerizing ethylene in the presence of a chromium-based catalyst, deactivating the catalyst, introducing water into the treating system and stirring the mixture to effect the deashing treatment. **SOLUTION:** Ethylene is trimerized in the presence of a chromium-based catalyst composed of a chromium compound and an alkyl metal compound and the chromium-based catalyst is deactivated after completing the trimerization reaction. Water is introduced in an amount of 20-200vol.% based on the liquid reaction product into the treating system while keeping the liquid reaction product at 100-180 deg.C and the system is stirred with a stirring power of  $\geq 1 \text{ KW/m}^3$  to effect the deashing treatment by the removal of the metallic component originated from the chromium-based catalyst from the liquid reaction product and obtain 1-hexene useful as a comonomer of a linear low-density polyethylene or a raw material for plasticizers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7595

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	11/107	9734-4H	C 0 7 C 11/107	
B 0 1 J	31/12		B 0 1 J 31/12	X
	31/14		31/14	X
	31/22		31/22	X
C 0 7 C	2/30	9734-4H	C 0 7 C 2/30	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-155805

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月17日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6-7-8

(72) 発明者 青山 隆亮

三重県四日市市羽津2123

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3-5-1

(72) 発明者 三村 英之

三重県四日市市別名3-5-1

(72) 発明者 鯉江 孝之

三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54) 発明の名称 1-ヘキセンの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 エチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、エチレンの三量化反応に用いたクロム系触媒の金属成分を反応終了後に脱炭処理する際に、副生するポリマーを系外へ取り出すことなく、また脱炭処理時の反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置を詰まらせることなく、さらに使用した触媒の金属成分を反応生成液から極めて低濃度まで除去することのできる1-ヘキセンの製造方法を提供する。

【解決手段】 三量化反応終了後、クロム系触媒を失活させ、次いで反応生成液を100℃以上の温度に保持した状態で、反応生成液に対して20容量%以上の水进行处理系に導入して、さらに単位容積当たり1KW/m<sup>3</sup>以上の攪拌所用動力で処理系を攪拌してクロム系触媒に含まれる金属成分を反応生成液から除去する脱炭処理工程を含む方法で1-ヘキセンを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、三量化反応終了後、クロム系触媒を失活させ、次いで反応生成物を100～180℃の温度に保持した状態で、反応生成物に対して20～200容量%の水を処理系に導入して、さらに単位容積当たり1KW/m<sup>3</sup>以上の攪拌所要動力で処理系を循環してクロム系触媒に含有される金属成分を反応生成物から除去する脱処理工程を含むことを特徴とする1-ヘキセンの製造方法。

【請求項2】クロム系触媒が少なくとも(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物からなる触媒であることと特徴とする請求項1に記載の1-ヘキセンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化による1-ヘキセンの製造方法に関する。さらに詳しくはエチレンの三量化反応に用いたクロム系触媒の金属成分を反応終了後に脱処理する工程において、副生するポリマーを系外へ取り出すことなく、また脱処理時の反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置を詰まらせることなく、さらに使用した触媒の金属成分を反応生成物から極めて低濃度までに除去することのできる1-ヘキセンの製造方法に関するものである。本発明で得られる1-ヘキセンは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーや可塑剤原料として極めて有用な化合物である。

## 【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化する反応において、クロム系触媒を用いた1-ヘキセンを製造することは公知である。例えば、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報には、クロム化合物、アルミニウム化合物とジメチルシエタン等のエーテル化合物類からなる触媒系が、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ヒオール含有化合物、金属アルキルからなる触媒系が、又特開平8-59732号公報には、クロム化合物、イミド化合物及び金属アルキルからなる触媒系が明示されている。

【0003】この製造プロセスは一般に大別して、三量化反応工程、未反応エチレン回収工程、触媒の失活工程および脱処理工程、1-ヘキセンおよび溶媒の分留工程から成っている。ところで、前記クロム触媒系を用いたエチレンの三量化では何れの触媒系もポリマーの副生は避けられない。従って、これらの工程において、最も重要な技術課題の一つは副生したポリマーの取り扱いにある。即ち、副生したポリマーは、未反応エチレンの回収工程や触媒の失活工程および脱処理工程における反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置中に徐々に形成され、詰まりの原因となったり、熱伝達を阻害する等の安定運転

の妨げとなる可能性がある。

【0004】また、目的生成物である1-ヘキセン中に、使用した触媒の金属成分が残存すると製品の品質に悪影響を及ぼしたり、1-ヘキセンおよび溶媒の分留工程における蒸留塔の積塞の原因となるため、使用した触媒の金属成分を反応生成物から除去する必要がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、特開平7-149671号公報には、クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、低重合反応で特定の反応条件でコントロールすることにより反応液中の副生ポリマーの形状を特定のものとし、そして特定構造の固液分離装置を使用して副生ポリマーを系外に除去するプロセスが開示されている。しかしながら、このような方法では、副生ポリマーの除去に要する新たな装置を設置しなければならず、その費用や用役費が増大するのは免れない。その上、使用したクロム系触媒の金属成分の大半は固形ポリマー中に含まれるため、クロムやアルミニウムが混入したポリマーが反応液から除去され、そのポリマーの後処理に時間と労力を要するという問題があった。さらに、副生ポリマーの形状を特定のものとするため反応条件が制約され、触媒活性を高くすることができないという欠点もあった。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、エチレンの三量化反応に用いたクロム系触媒の金属成分を反応終了後に脱処理する際には、副生するポリマーを系外へ取り出すことなく、また脱処理時の反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置を詰まらせることなく、さらに使用した触媒の金属成分を反応生成物から極めて低濃度までに除去することのできる1-ヘキセンの製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、三量化反応終了後、クロム系触媒を失活させ、次いで反応生成物を特定量の水を導入して、特定の温度・条件で加熱攪拌すると、副生ポリマーを系外に取り出すことなく、また失活処理時の反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置を詰まらせることなく、さらに使用した触媒の金属成分を反応生成物から極めて低濃度までに除去できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、三量化反応終了後、クロム系触媒を失活させ、次いで反応生成物を100～180℃の温度に保持した状態で、反応生成液に対して20～200容量%の水を処理系に導入して、さらに単位容積当たり1KW/m<sup>3</sup>以上

の攪拌所駆動力で処理系を攪拌してクロム系触媒に含有される金属成分を反応生成液から除去する脱炭処理工程を含むことを特徴とする1-ヘキセンの製造方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0010】本発明において1-ヘキセンは、クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化させることによって得られる。このクロム系触媒は、少なくとも(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物、および所望に応じて用いられる(C)イミド化合物、ピロール含有化合物及びエーテル化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種以上のヘテロ元素含有有機化合物から成っている。

【0011】本発明で使用する(A)クロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(1)



(式中、mは1～6の整数であり、nは0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アレーン、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、硝基基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0012】上記一般式(1)において、炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、アリル基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基又はトイル基等が挙げられる。炭素数6～20のアレーンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン又はヘキサメチルベンゼン等が挙げられる。炭素数1～20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシシ-2-エチルヘキサノエート基、イソオクタネート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアラート基、オレエート基、ベンゾエート基、又はナフタネート

基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘパタンジオナート基、1, 3-ブタンジオナート基、2-メチル-1, 3-ブタンジオナート基、ペンリルアセトナート基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ケトエステル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセテート基等が挙げられる。アミド基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルアミド基又はジシクロヘキシルアミド基が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。上記一般式(1)において、窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ピリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。アンチモン含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、トリアリールアンチモン、又はトリアルキルアンチモン等が挙げられる。酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、水、無水カルボン酸、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルフォン、チオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0013】上記一般式(1)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(II)ジメチル、クロム(III)トリメチル、クロム(IV)テトラメチル、クロム(III)トリス(カーアリル)、クロム(III)テトラキス(カーアリル)、クロム(IV)テトラキス(ネオペンチル)、クロム(IV)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(III)ビス(シクロペンタジエニル)、クロム(III)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)、クロム(III)トリス(カーアリル)、クロム(IV)テトラキス(カーアリル)、クロム(III)ビス(シクロペンタジエニル)、クロム(0)ビス(ペンゼン)、クロム(III)ジフェニル(ペンゼン)、クロム(0)ビス(エチルペンゼン)、クロム(0)ビス(ヘキサメチルペンゼン)、クロム(III)シクロペンタジエニル(ペンゼン)、クロム(IV)テトラメチルキシド、クロム(IV)テトラエトキシド、クロム(IV)テトラプロポキシド、クロム(IV)テトラブトキシド、クロム(IV)テトラヘキシルオキシド、クロム(IV)テトラステアリルオキシド、クロム(IV)テトラフェノキシド、クロム(III)ビス(アセテート)、クロム(III)トリス(アセテート)、クロム(III)ビス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(プロピオネー

ト、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ブチレート)、クロム(ⅠⅠ)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(ⅠⅠ)ビス(イソオクタート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(イソオクタート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(オキシ2-エチルヘキサノエート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ジクロムフェルヘキサノエート)クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ネオペンタノエート)、クロム(ⅠⅠ)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ラウレート)、クロム(ⅠⅠ)ビス(ラウレート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ステアレート)、クロム(ⅠⅠ)ビス(ステアレート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(オレエート)、クロム(ⅠⅠⅠ)ビス(オレエート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(パルミエート)、クロム(ⅠⅠ)ビス(パルミエート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ナフテート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ナフテート)、クロム(ⅠⅠ)オキサレト、クロム(ⅠⅠ)ビス(アセチルセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(アセチルセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(トリゾルオロアセチルセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ヘキサフルオロアセチルセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(2, 6, 6-トリメチルフル、5-ヘプタジジオナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(1, 3-ブタンジオナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(2-メチル-1, 3-ブタンジオナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ベンゾイルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ジメチルアミド)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ジシクロメキシルアミド)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、塩化クロミル、過塩素酸クロム、二硫化ビロキシクロム、硫酸クロム、硫酸クロム酸ナトリウム、

【0014】さらに、トリクロロリアンリングム  
 (I11)、ジクロロビス(ヒリジン)クロム(I  
 1)、ジクロロビス(4-エチルヒリジン)クロム(I  
 1)、トリクロロトリヒリジンクロム(I11)、トリ  
 クロロトリ(4-イソブチルヒリジン)クロム(I  
 11)、トリクロロトリス(4-エチルヒリジン)クロ  
 ム(I11)、トリクロロトリス(4-フェニルヒリ  
 ジン)クロム(I11)、トリクロロ(1,4,7-トリ  
 メチル-1,4,7-トリブチルシロキサン)クロム  
 (I11)、ジクロロジニルヒルビス(4-エチルヒ  
 リジン)クロム(I11)、ジクロロジニルヒル  
 ビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(I11)、  
 ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロ  
 ム(I11)、トリクロロビス(トリフェニルホスフ  
 イン)クロム(I11)、トリクロロビス(トリナフ  
 テルホスフィン)クロム(I11)ダイマー、トリクロロ  
 トリス(ブチルアセテート)クロム(I11)、トリクロ

トリス(エチルアセート)クロム(ⅠⅠⅠ)、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム(ⅠⅠⅠ)、トリクロロトリス(ジオキサン)クロム(ⅠⅠⅠ)、トリクロロトリス(iso-プロパノール)クロム(ⅠⅠⅠ)、トリクロロトリス(2-エチルヘキサンール)クロム(ⅠⅠⅠ)、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム(ⅠⅠⅠ)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(アセート)無水酢酸付加物、ヒドリドトリカルボニル(η-シクロペンタジエニル)クロム(ⅠⅠⅠ)等が挙げられる。

【0015】これらのうち取り扱いやすさ及び安定性の面から、カルボキシシレート基を有するクロムカルボキシシレート化合物及びγ-ジナートン基を有するクロムγ-ジナートン化合物が好適に用いられる。より好ましくは、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(2-エチルカルボキシナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ナフタネート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(フェニルナフタレート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(トフルオロフェニルナフタレート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ジナートン)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジナート)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0016】本発明において使用される(B)アルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(2)



(式中、 $p$ は $0 \leq p \leq 3$ の数であり、 $q$ は $0 \leq q \leq 3$ の数であつて、しかも $p+q$ は $1 \sim 3$ の数である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、バロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物、又はアルミノキサンが好適なものとして挙げられる。

【0017】上記一般式(2)において、炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又はフェニルメチル基等が挙げられる。アール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0018】なお、上記一般式(2)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1.5のとき、 $Al_{1.5}R_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_{1.5}R_{1.5}X_{1.5}$ のセスキ体として表現

されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0019】上記一般式(2)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロピルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブフロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0020】本発明において使用されるアルミノキサンとは、前記のアルキルアルミニウム化合物と水とを一定範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物である。アルキルアルミニウム化合物を加水分解する方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、(1)アルキルアルミニウム化合物そのまま、又は有機溶媒の希釈溶液に水を接触させる方法、(2)アルキルアルミニウム化合物と塩化マグネシウム・6水塩、硫酸鉄・7水塩、硫酸銅・5水塩等の金属塩の結晶水と反応させる方法、等が採られる。具体的には、前記特開昭62-265237号公報や特開昭62-148491号公報に開示されている。加水分解を行う際のアルキルアルミニウム化合物と水とのモル比は1:0.4~1:1.2、好ましくは1:0.5~1:1.0である。

【0021】これらのアルキル金属化合物のうち入手の容易さ及び活性の面からトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0022】さらに、所望に応じて用いられる(C)ヘテロ元素含有有機化合物としては、イミド化合物、ヒロール含有化合物及びエーテル化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の化合物が挙げられる。イミド化合物としては、イミド構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、特に制限はないが、例えば、マレイミド、1-クロロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-プロモエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-フルオロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-トリフルオロメチルエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-2-ジクロロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、シトラコニイミド、2-ブテン-2, 3-ジカルボキシイミド、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボキシイミド、スクシンイミド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -メチルスクシンイミド、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -プロピルスクシンイミド、グルタリイミド、3, 3-ジメチルグルタリイミド、ヘメグリド、フタルイミド、3, 4, 5, 6-テトラクロロフタルイミド、1, 2-シクロヘキサジカルボキシイミド、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフタルイミド、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド、1, 8-ナフタルイミド、2, 3-ナフタレンジカルボキシイミド、シクロヘキシイミド、N-クロロスクシンイミド、N-プロモスクシンイミド、N-ヨードスクシンイミド、N-(メトキシカルボニル)マレイミド、N-(ヒドロキシ)マレイミド、N-(カルバモイル)マレイミド等のイミド類が挙げられる。

【0023】さらに、N-(トリメチルシリル)マレイミド、N-(トリメチルシリル)コハクイミド、N-(トリメチルシリル)シトラコニイミド、N-(トリメチルシリル)-2-ブテン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリメチルシリル)-1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボキシイミド、N-(トリメチルシリル)-3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド、N-(トリメチルシリル)スクシンイミド、N-(トリエチルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-ブチルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-ヘキシルシリル)マレイミド、N-(トリペンジルシリル)マレイミド、N-(n-ブチルジメチルシリル)マレイミド、N-(t-ブチルジメチルシリル)マレイミド、N-(ジメチルゼキシルシリル)マレイミド、N-(n-オクチルジメチルシリル)マレイミド、N-(n-オクタデシルジメチルシリル)マレイミド、N-(ペンジルジメチルシリル)マレイミド、N-(メチルジブチルシリル)マレイミド、N-(フェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p-メトキシフェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p-トリルジメチルシリル)マレイミド、N-(トリフェニルシリル)マレイミド、N-(トリブチルシリル)マレイミド、N-(トリオクチルシリル)マレイミド、N-(ジイソブチルアルミニウム)マレイミド、N-(ジエチルアルミニウム)マレイミド、水銀マレイミド、銀マレイミド、カルシウムマレイミド、カリウムマレイミド、ナトリウムマレイミド、リチウムマレイミド等の金属イミド類が挙げられる。

【0024】ここで、金属イミドとは、イミドから誘導される金属イミド、あるいはこれらの混合物であり、具

体的にはイミドとⅠA族、ⅠⅠA族、ⅠB族、ⅠⅠB族、ⅠⅠⅠB族及びⅠⅠB族から選択される金属との反応により得られるイミド化合物である。この金属イミド化合物の合成法は、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、ⅠA及びⅠⅠA族金属のイミド化合物は、リチウム、ブチリチウム、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、臭化メチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のⅠA及びⅠⅠA族金属化合物とイミド化合物を反応させることで合成できる。ⅠⅠB及びⅠⅠB族金属のイミド化合物は、硝酸銀、塩化銀、塩化水銀等のⅠB及びⅠⅠB族金属化合物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させることで合成できる。ⅠⅠⅠB及びⅠⅠB族金属のイミド化合物は、トリメチルシリルクロリド、トリブチルシリルクロリド、トリブチルチンクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等のⅠⅠⅠB及びⅠⅠB族の金属塩化物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させたり、前記のⅠⅠⅠB及びⅠⅠB族の金属塩化物とⅠA、ⅠⅠA、ⅠⅠB、ⅠⅠB族の金属イミド化合物を反応させたり、又、トリブチルチンヒドリド、トリイソブチルアルミニウムヒドリド等のⅠⅠⅠB及びⅠⅠB族の金属ヒドリドとイミド化合物を反応させることで合成できる。具体的には、*Polymer Journal*, 24, 679 (1992)によれば、N-(トリアルキルシリル)マレイミドは、マレイミド又は銀マレイミドとトリアルキルシリルクロリドを3級アミン化合物存在下で反応させ、次いで蒸留または再結晶して合成される。また、*Journal of Organic Chemistry*, 39, 21 (1974)によれば、銀マレイミドは、マレイミドと硝酸銀をエタノール/ジメチルスルホキシド中で苛性ソーダ存在下で反応させて合成される。

【0025】イミド含有化合物としては、ピロール環構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、特に制限はないが、例えば、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2, 4-ジメチル-3-エチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3-アセチル-2, 4-ジメチルピロール、ピロール-2-カルボン酸、ピロール-2-カルボキシルデヒド、エチル-2, 4-ジメチル-5-(エトキシカルボニル)-3-ピロール-プロピオネート、エチル-3, 5-ジメチル-2-ピロールカルボキシレート、テトラヒドロインドル等のピロール、リチウムピロリド、ナトリウムピロリド、カリウムピロリド、セシウムピロリド、ジエチルアルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ジイソブチルアルミニウムピロリド、ナトリウム-2, 5-ジメチルピロリド、カリウム-2, 5-ジメチルピロリド、セシウム-2, 5-ジメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド、エチルア

ルミニウムビス(2, 5-ジメチルピロリド)、アルミニウムトリス(2, 5-ジメチルピロリド)、ジイソブチルアルミニウム-2, 5-ジメチルピロリド等の金属ピロリドが挙げられる。

【0026】エーテル化合物としては、エーテル結合を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、特に制限はないが、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ピラン、ジトキシエタン、ジエトキシエタン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。これらのうち活性の面から、マレイミド、N-(トリメチルシリル)マレイミド、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、ジメトキシエタンが好ましく用いられる。また、これらヘテロ元素含有有機化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0027】本発明における、前記(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物及び必要に応じて用いる(C)ヘテロ元素含有有機化合物の混合割合は、(A)クロム化合物1モルに対して、(B)アルキル金属化合物は通常、0.1~10, 0.00当量であり、好ましくは3~3, 0.00当量、より好ましくは10~2, 0.00当量である。また、必要に応じて用いる(C)ヘテロ元素含有有機化合物の使用量は、(A)クロム化合物1モルに対して通常、0.1~1, 0.00当量であり、好ましくは0.5~500当量、より好ましくは1~300当量である。

【0028】本発明のクロム系触媒は、前記の(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物及び必要に応じて(C)ヘテロ元素含有有機化合物を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量体反応原料であるエチレンの存在下に(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物及び(C)ヘテロ元素含有有機化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に三量体反応を開始する方法、または(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物及び(C)ヘテロ元素含有有機化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、エチレンと接触させて三量体反応を行う方法が採られる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0029】この触媒系を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり0.001マイクログラム~100ミリモル、好ましくは0.01マイクログラム~10ミリモルの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、ジエチル、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、シクロペンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレ

ン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応原料のオレフィンそのもの、あるいは反応生成物、例えば、ブテン、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等のオレフィン類を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、触媒調製時の触媒濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0030】また、クロム化合物、アルキル金属化合物及びヘテロ元素有機化合物を接触させる際の温度は通常-100℃～250℃、好ましくは0℃～200℃である。触媒系の調製時間は特に制限されず、通常0分～24時間、好ましくは0分～2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。本発明によれば、上記の如く調製されたクロム系触媒に、適量に応じて更に、塩素、臭素、ヨウ素、ブチルクロリド、アミルクロリド、ヘキシルクロリド、ヘプチルクロリド、オクチルクロリド、ノニルクロリド、デシルクロリド、ラウリルクロリド、メチルプロピド、プロピルプロピド、ブチルプロピド、アミルプロピド、ヘキシルプロピド、エチルヘキシルプロピド、ノニルプロピド、セチルプロピド、ジブチルプロピド、ジクロロエタン、ジブチルエタン、ジクロロブタン、シクロヘキシルプロピド、クロロホルム、四塩化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブチルベンゼン、ジブチルベンゼン、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ヨウ化スズ、三塩化リン、五塩化リン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三臭化アンチモン、五フッ化アンチモン、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロピド、ジメチルアルミニウムアイオタイド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロピド、ジエチルアルミニウムアイオタイド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロピド、エチルアルミニウムジアイオタイド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジヘキシルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルプロピド、ジメチルシリルクロリド、メチルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、ジフェニルシリルジクロ

リド、メチルジクロロシラン、トリブチルチンクロリド、ジブチルチンジクロリド、ブチルチントリクロリド、トリフェニルチンクロリド、ジフェニルチンジクロリド、フェニルチントリクロリド等のハロゲン化物やトリス(2-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,5-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボロン、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ゲルマニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン等のルイス酸を添加し、クロム系触媒として供される。ハロゲン化物やルイス酸の共存により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0031】このようにして調製されたクロム系触媒を用いてエチレンの三量化反応が行なわれる。本発明においてクロム系触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、三量化反応液1リットル当たり、クロム化合物が0.001マイクモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクモル～10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0032】本発明における三量化反応の温度は、通常-100℃～250℃であるが、好ましくは0℃～200℃である。反応圧力は、絶対圧で通常0～300kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0～150kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0033】このようにしてエチレンを三量化して得られた反応生成液に、水、及びメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレンジオール、プロピレンジオール、ベンジアルコール等のアルコール類、フェノール、クレゾール等のフェノール類及び酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸等のカルボン酸類、またはアンモ



ニア水や水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加してクロム系触媒の失活を行う。

【0034】本発明においては、このようにして触媒を失活処理して得られた反応生成液を先ず100℃以上に保持し、そのままの状態で水を導入して、クロム系触媒に含有される金属成分の脱炭処理を行う。ここで、クロム系触媒に含有される金属成分の脱炭処理とは、反応生成液中のクロム系触媒に含有されるクロムやアルミニウム等の金属を水により抽出し、その水を反応生成液と分離して、金属成分を反応生成液から除去することを意味する。反応生成物と水との接触は、公知の抽出装置を用いればよく、例えば、攪拌槽と静置式分離槽を組み合わせて使用することが好ましい。これらの装置は1段でも多段でもよく、また回分式でも連続式でもよい。

【0035】本発明において水の添加量は、反応生成液に対して20～200容量%、好ましくは30～200容量%である。水の添加量が反応生成液に対して20容量%より少ない場合には、反応生成液中に含まれる金属成分が十分に除去できない。水の添加量が反応生成液に対して200容量%より多い場合には、抽出効率は増加せず、また前記抽出装置が大きくなるため、経済性が喪失する。この水の添加にあたり、触媒中の金属成分が水酸化物、即ち水酸化クロムや水酸化アルミニウムの形で析出して、これを防ぐことが重要である。これらの水酸化物の析出を防ぐには、水に硝酸や硝酸等の酸性化合物、または水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ性化合物を共存させることが望ましい。これらのうち取り扱い易さや経済性の面から、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく用いられる。アルカリ性化合物の添加量は、特に制限されるものではないが、好ましくは水溶液のpHが1以上、さらに好ましくはpH1.2以上になるように添加される。アルカリ性化合物の添加の場合、水溶液のpHが1より小さいとクロムが水酸化物として析出し、クロムの脱炭が実質的に行うことができない。

【0036】ここにおいて失活処理終了後の反応生成液の温度を100℃以上に保持することが必要である。脱炭処理時の反応生成液の温度は、100～180℃、好ましくは100～150℃である。反応生成液の温度が100℃より低い場合は、三量化反応で新生したポリマーが固形状態で析出し、失活処理時の反応器、制御弁や配管等の装置を詰まらせて、それら起因するトラブルの発生を招く。また、使用したクロム系触媒の金属成分の大半は固形ポリマー中に含まれるため、金属成分は固形ポリマーから除去されず、反応生成液中に残存する結果となる。反応生成液の温度が180℃より高い場合は、ポリマーは、実質的に溶解しており、これ以上の効果は発現せず、経済的でない。この三量化反応によって新生するポリマーの生成量は反応条件によって一律ではないが、通常は1-ヘキセン生成量に対して0.

0.1～5重量%であり、反応生成液を100℃以上に保持することによって溶解し、安定した運転を続行できるとともに、ポリマー中の金属成分も効率よく除去できる。脱炭処理の圧力は、反応生成液が液状態を維持できれば、特に制限されないが、通常2 kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは5 kg/cm<sup>2</sup>以上である。また脱炭処理時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常5秒～1時間である。

【0037】本発明の脱炭処理においては、このように加熱して、さらに攪拌して脱炭処理が行われる。ここで、脱炭処理は反応生成液中の金属成分の水による抽出であるから、水の液滴分散、即ち接触界面積の大小が重要な因子となる。この攪拌においては、反応生成液と水との接触界面積を大きくして、脱炭効率を向上させるため、反応生成液と水の混合物の単位容積当たり1 KW/m<sup>2</sup>以上の攪拌所要動力で処理系を攪拌する。好ましくは2～100 KW/m<sup>2</sup>にすることが好ましい。攪拌所要動力が1 KW/m<sup>2</sup>より小さい場合、反応生成液中の金属成分が十分に脱炭されない。逆に、100 KW/m<sup>2</sup>より大きい場合は、接触界面積が増加せず経済的ではない。

【0038】このように加熱条件下で反応生成液に水を導入して、攪拌した後に、反応生成液と水の混合物は、静置して油相と水相に二相分離される。静置時間は通常1分～1時間で十分である。静置後、油水分離して脱炭処理が完了する。

【0039】本発明においては、このように三量化反応終了後、反応生成液に失活剤を導入してクロム系触媒を失活させ（クロム系触媒の失活工程）、続いて廃金属の脱炭処理を行い（触媒の脱炭工程）、さらに1-ヘキセンと溶媒を蒸留（1-ヘキセンと溶媒の分留工程）によって分離回収する。なお、未反応エチレンの回収工程は失活工程の前でも後でも構わない。また、前記未反応エチレン回収工程、触媒の失活工程、1-ヘキセンと溶媒の分留工程時の温度は特に制限されない。回収された未反応エチレン及び溶媒は必要に応じて三量化反応系にリサイクルされる。また、本反応においてはエチレンの三量化反応により、1-ヘキセンとともに少量の炭素数10及び14の高沸オレフィンが生成する。この高沸オレフィンは多段形式の蒸留処理によって、所望の各種高沸オレフィンを得ることができる。これら高沸オレフィンも必要に応じて三量化反応系に溶媒としてリサイクルしてもよい。

#### 【0040】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

11シュレンク管にマレイミド14.5 mg (0.15

mmol)を秤取り乾燥シクロヘキサン400mlに溶解させ、0.01mol/lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液5.0mlを入れ混合した。0.12mol/lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液11.0mlと0.04mol/lのエチルアルミニウムジクロリド/シクロヘキサン溶液5.0mlの混合物を加え、室温で1時間攪拌して、触媒溶液を調製した。

【0041】反応装置として、三量化反応器(11)と脱灰槽(21)をオーバーフロー管で接続した装置を使用した。

【0042】温度計、触媒溶液フィード管及び攪拌装置を備えた内容積1lのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。前記の触媒溶液を全量容器に仕込んだ。攪拌速度を1,000rpmに調整し、反応容器を120℃に加熱後、反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込みエチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で10分反応を行なった。10分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。反応生成液の一部を抜き出し、反応液中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、触媒活性は93.1kg/g・C・r・時間、オレフィンの選択率はC4:0.1重量%、C6:9.0.3重量%、C8:0.3重量%、C10:7.6重量%、C12以上のオレフィン:1.7重量%であった。

【0043】失活処理で得られた反応生成液は100℃を保持した状態で、オーバーフロー管を通して別途設置された温度計、サンプリング管、攪拌装置、4枚羽攪板(幅1.1cm)および4枚ファンタービン(翼径7cm、リボン幅1.2cm、攪拌翼の取り付け角度90度)を備えた内容積2lのステンレス製耐圧反応容器(槽径10.5cm、槽高さ24cm)に圧送した。反応生成液が700mlになるようにシクロヘキサンを新たに必要量加え、表1に示す所定温度で加熱攪拌した。次にPH12に調製した水酸化ナトリウム水溶液210mlを加え、表1に示す条件で脱灰処理を行った。水相に含まれる金属量を高周波プラズマ発光分光法(ICP)により分析し、反応生成液中の金属成分の脱灰率(脱灰処理前の反応生成液中に含まれる金属に対する脱灰処理後の反応生成液中に含まれる金属の重量%)を計算した。結果を表1に示す。

【0044】実施例2

表1に示す条件で反応生成液中の金属成分の脱灰処理を行ったこと以外、実施例1と同様にして三量化反応、失活処理および脱灰処理を行なった。結果を表1に示す。

【0045】実施例3

温度計、触媒溶液フィード管及び攪拌装置を備えた内容

積1lのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.01mol/lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液5.0ml、0.10mol/lの2,5-ジメチルピロール1.5ml及びシクロヘキサン350mlを反応容器側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に0.50mol/lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.0ml、0.10mmol/lの四酸化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液1.0mlを仕込んだ。

【0046】反応容器を120℃に加熱し、攪拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりトリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合溶液が反応容器側に導入され、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分間、エチレンの三量化反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。反応生成液の一部を抜き出し、反応液中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、触媒活性は66.6kg/g・C・r・時間、オレフィンの選択率はC4:0.1重量%、C6:9.5.0重量%、C8:0.5重量%、C10:3.7重量%、C12以上のオレフィン:0.7重量%であった。

【0047】上記のエチレンの三量化反応と失活処理を行ったこと以外、実施例1と同様にして脱灰処理を行なった。結果を表1に示す。

【0048】実施例4

攪拌装置を備えたシュレンク管を加熱真空乾燥して、次いで窒素ガスで十分置換したのち、0.195mol/lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液9.8cm<sup>3</sup>を入れ、氷水浴で冷却した。氷浴下、攪拌しながら、259mgの水をゆっくり滴下し、1時間攪拌を継続しながら保持して、0.195mol/lのイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液を合成した。

【0049】11シュレンク管に前記0.195mol/lイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.08ml(1A換算6.0mmol)、1,2-ジメトキシエタン0.27g(3.0mmol)と乾燥シクロヘキサン550mlを入れ、次いで0.1mol/lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.0mlを入れ混合し、室温で1時間攪拌して、触媒溶液を調製した。

【0050】温度計、触媒溶液フィード管及び攪拌装置を備えた内容積1lのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。前

記の触媒溶液を全量容器に仕込んだ。撹拌速度を1,000rpmに調整し、反応容器を100℃に加熱後、反応容器内の絶対圧力を35kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込みエチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。反応生成液の一部を抜き出し、反応液中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、触媒活性は5.2kg/g-Cr・時間、オレフィンの選択率はC4:1.1重量%、C6:86.8重

量%、C8:5.2重量%、C10:6.0重量%、C12以上のオレフィン:0.9重量%であった。

【0051】上記のエチレンの三量化反応と失活処理を行ったこと以外、実施例1と同様にして脱灰処理を行なった。結果を表1に示す。

【0052】比較例1〜4

表1に示す条件で反応生成液中の金属成分の脱灰処理を行ったこと以外、実施例1と同様にして三量化反応、失活処理および脱灰処理を行なった。結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

三量化反応工程		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
反応条件	Cr(2-EH) <sub>2</sub>	Cr(2-EH) <sub>2</sub>	Cr(2-EH) <sub>2</sub>	Cr(2-EH) <sub>2</sub>	Cr(2-EH) <sub>2</sub>	Cr(2-EH) <sub>2</sub>	Cr(2-EH) <sub>2</sub>	Cr(2-EH) <sub>2</sub>	Cr(2-EH) <sub>2</sub>
	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl
	アルキル金属化合物	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl	EtAl
	mmol	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	ヘキサメチルベンゼン化合物	Pr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> N	Pr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> N	DMP	DMP	Pr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> N	Pr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> N	Pr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> N	Pr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> N
反応物の金属量	mmol	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	mmol	EtAlCl <sub>2</sub>	EtAlCl <sub>2</sub>	GeCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>	EtAlCl <sub>2</sub>	EtAlCl <sub>2</sub>	EtAlCl <sub>2</sub>	EtAlCl <sub>2</sub>
	mmol	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20	0.20	0.20	0.20
	mmol	2.6	2.6	5.2	5.2	2.6	2.6	2.6	2.6
	mmol	40.5	40.5	81.0	81.0	40.5	40.5	40.5	40.5
反応装置	温度	100	120	140	140	90	50	100	100
	圧力	kg/cm <sup>2</sup>	5.0	10.0	10.0	5.0	2.0	5.0	5.0
	反応時間	分	20	20	20	20	20	20	20
	洗浄時間	分	30	30	30	30	30	30	30
	水/反応生成物(重量比)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3
反応生成物の金属量	mmol	500	600	600	600	500	500	500	500
	mmol	5.3	5.6	5.6	5.6	5.3	5.3	5.3	5.3
	重量	wt%	92.8	98.8	99.2	98.3	75.6	45.3	60.7
	重量	Al	98.2	99.3	99.7	98.7	82.3	72.1	81.3
	反応生成物への反応リマー								

(注) Cr(2-EH)<sub>2</sub>: クロム(III) トリス(2-エチルヘキサノエート)・DMP: 2,5-ジメチルベンゾール・EtAlCl<sub>2</sub>: イソブチルアルミニウム・Pr<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>N: 2-プロピルノボルエン・C4: ブテン・C6: ヘキセン・C8: オクタン・C10: デセン・C12+: ドデセン及び高炭数オレフィン

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、エチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、エチレンの三量化反応に用いたクロム系触媒の金属成分を反応終了後に脱灰処理する際に、副生するポリマーを系外へ取り出す

ことなく、また脱灰処理時の反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置を詰まらせることなく、さらに使用した触媒の金属成分を反応生成液から極めて低濃度にて除去することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 2/32		9734-4H	C 0 7 C 2/32	
7/148		9734-4H	7/148	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0